

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520091151303

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**Ag(I)-Ag(I)相互作用调控金属配位聚合物的
配体效应及手性放大**

**Argentophilic Interaction Facilitated Coordination Polymers
of Thiol Ligands and Chiral Amplification**

陈 娜

指导教师姓名: 江 云 宝 教 授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2012 年 07 月

论文答辩日期: 2012 年 07 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 7 月

Ag(I)-Ag(I)相互作用调控金属配位聚合物的配体效应和手性放大

陈娜

指导教师

江云宝教授

厦门大学



Argentophilic Interaction Facilitated Coordination Polymers of Thiol Ligands and Chiral Amplification

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master of Philosophy

By
Na Chen

Supervised by
Prof. Yun-Bao Jiang

Department of Chemistry
Xiamen University
July, 2012

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师的指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题(组)的研究成果，获得（ ）课题(组)经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 前 言	1
1.1 金属-金属相互作用概述	1
1.1.1 金属-金属相互作用的起源	1
1.1.2 金属-金属相互作用的特征及判断依据	2
1.1.3 基于金属-金属相互作用的金属配位聚合物的发光性质研究	4
1.2 金属配位聚合物的形成及影响因素	8
1.2.1 配体与金属离子	8
1.2.2 配位聚合物中的作用力	13
1.3 手性超分子聚合物的构建及信号放大.....	20
1.3.1 手性超分子聚合物的构建	20
1.3.2 超分子聚合物体系的信号放大	23
1.4 论文设想.....	27
参考文献.....	29
第二章 硫醇配体分子的合成与鉴定	41
2.1 主要试剂.....	41
2.2 主要仪器.....	41
2.3 实验方法.....	41
2.4 合成与表征.....	42
2.4.1 吡啶/苯甲酰基半胱氨酸乙酯的合成和表征	42
2.4.2 吡啶/苯乙酰基半胱氨酸乙酯的合成和表征	46
2.4.3 直链烷酰基半胱氨酸乙酯的合成和表征	49

第三章 基于 Ag(I)-RCysOEt(芳香硫醇)聚合物的手性放大研究55

3.1 前言	55
3.2 吡啶/苯甲酰基半胱氨酸乙酯及其对 Ag ⁺ 的光谱响应	58
3.2.1 配体分子的光谱性质	58
3.2.2 配体分子吸收光谱对 Ag ⁺ 的响应	59
3.2.3 配体分子发光光谱对 Ag ⁺ 的响应	60
3.2.4 配体分子圆二色光谱对 Ag ⁺ 的响应	64
3.3 金属聚合物光谱响应机理探讨	66
3.3.1 烟酰胺对照实验	66
3.3.2 量子力学计算和 NOESY 数据	67
3.4 吡啶/苯乙酰基半胱氨酸乙酯对 Ag ⁺ 的光谱响应	70
3.5 手性放大	75
3.6 结论	77
3.7 附图	79
参考文献	86

第四章 直链烷基对 Ag(I)-N-碳酰基半胱氨酸乙酯配位聚合物的影响

.....	90
4.1 前言	90
4.2 直链烷酰基半胱氨酸乙酯对 Ag ⁺ 的光谱响应	92
4.2.1 乙醇中丙酰/丁酰/己酰/辛酰/十二酰基半胱氨酸乙酯对 Ag ⁺ 的光谱响应	92
4.2.2 乙醇中甲酰/乙酰基半胱氨酸乙酯对 Ag ⁺ 的光谱响应	99
4.3 不同链长聚合物的性质差异	105
4.4 手性放大	107
4.5 结论	108
4.6 附图	110
参考文献	112

论文创新点与展望	115
一. 论文创新点.....	115
二. 研究工作展望.....	116
论文涉及的符号和缩略语	117
攻读硕士学位期间发表和交流的论文	118
攻读硕士学位期间所获奖项	118
致 谢.....	119

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of Metallophilic Interactions	1
1.1.1 Origin of Metallophilic Interactions	1
1.1.2 Characteristics of Metallophilic Interactions.....	2
1.1.3 Photoluminescent Properties of Metal Coordination Polymers Based on Metallophilic Interactions.....	4
1.2 Formation of Metal Coordination Polymers	8
1.2.1 Ligands and Metal Ions	8
1.2.2 Interactions Involved in Coordination Polymers	13
1.3 Construction of Chiral Supramolecular Polymers and Study of Chiral Amplification	20
1.3.1 Construction of Chiral Supramolecular Polymers.....	20
1.3.2 Chiral Amplification in Supramolecular Polymers	23
1.4 Objectives of the Dissertation	27
References	29
 Chapter 2 Syntheses and Characterizations of Thiol Ligands.....	 41
2.1 Reagents	41
2.2 Instruments	41
2.3 Experimental Details.....	41
2.4 Synthesis and Characterization	42
2.4.1 Syntheses and Characterizations of <i>PyCysOEt</i> and <i>PhCysOEt</i>	42
2.4.2 Syntheses and Characterizations of <i>PyACysOEt</i> and <i>PhACysOEt</i>	46
2.4.3 Syntheses and Characterizations of <i>RCysOEt</i> ($R = (CH_2)_nH$)	49
 Chapter 3 Chiral Amplification of Ag(I)-<i>RCysOEt</i> (<i>R</i> = aryl) Coordination Polymers.....	 55

3.1 Introduction	55
3.2 Spectral Responses of <i>PyCysOEt</i> and <i>PhCysOEt</i> toward Ag^+	58
3.2.1 Spectral Properties of Receptors.....	58
3.2.2 Absorption Spectra of Receptors in the Presence of Ag^+	59
3.2.3 PL Spectra of Receptors in the Presence of Ag^+	60
3.2.4 CD Spectra of Receptors in the Presence of Ag^+	64
3.3 Spectral Response Mechanism	66
3.3.1 Control Experiments with Nicotinamide	66
3.3.2 Computational Calculation and NOESY Data	67
3.4 Spectral Responses of <i>PyACysOEt</i> and <i>PhACysOEt</i> toward Ag^+	70
3.5 Chiral Amplification	75
3.6 Conclusions	77
3.7 Appendix	79
References	86
 Chapter 4 Influence of Alkyl Substituent on Coordination Polymers of Ag^+ with N-Alkylcarbonylcysteine Ethyl Esters.....	 90
4.1 Introduction	90
4.2 Spectral Responses of <i>RCysOEt</i>s ($\text{R} = (\text{CH}_2)_m\text{H}$) toward Ag^+	92
4.2.1 Spectral Responses of <i>RCysOEt</i> s ($\text{R} = (\text{CH}_2)_m\text{H}$, $m = 2, 3, 5, 7, 11$) toward Ag^+ in Ethanol	92
4.2.2 Spectral Responses of <i>RCysOEt</i> s ($\text{R} = (\text{CH}_2)_m\text{H}$, $m = 0$ or 1) toward Ag^+ in Ethanol.....	99
4.3 Influence of Pendant Group Length.....	105
4.4 Chiral Amplification	107
4.5 Conclusions	108
4.6 Appendix	110
References	112
 Innovations of Dissertation Researches and Prospects	 115
1. Innovations of the Dissertation Research	115
2. Prospects	116
Symbols and Abbreviations	117

Publications	118
Awards and Honors	118
Acknowledgements	119

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

德国科学家 Hubert Schmidbaur 教授于 1989 年首次提出“亲金性”的概念以表述实验中观察到的 Au(I)-Au(I)相互作用，自此 d^{10} 币族金属间的这种弱相互作用力在超分子化学领域受到了广泛关注。基于金属-金属相互作用的金属聚合物因其特殊的分子结构表现出独特的光物理和光化学性质，具有广阔的应用前景。巯基阴离子 (RS^-) 和 Ag(I) 的强配位作用使硫醇类配体成为此类聚合物构建时的首要选择。多数 Ag(I)-thiolate 配合物溶解性较差导致了单晶结构难以获得，故光谱学手段成为研究其配位聚合物的重要途径。

本论文基于实验室前期研究工作，设计合成了系列半胱氨酸乙酯衍生物，旨在构建基于 Ag(I)-Ag(I)相互作用的配位聚合物，研究侧链基团对配位聚合物性质的影响，探讨金属-金属相互作用模式。

论文共分为四章：

第一章：概述金属-金属相互作用，介绍金属配位聚合物的形成及影响因素，分析超分子聚合物体系中的手性放大。最后，结合实验室前期研究工作提出本论文研究设想。

第二章：详细介绍了研究工作中涉及的主要试剂和仪器，以及配体分子的合成与结构鉴定。配体分子包括系列 *L/D*-半胱氨酸乙酯 (CysOEt) 的吡啶/苯基衍生物和直链烷基衍生物等三十余种化合物。

第三章：通过简单的酰胺化反应在 CysOEt 的氨基衍生为吡啶甲酸及吡啶乙酸酰胺，设计合成了结构相似而侧链基团有取代异构差异的硫醇类配体分子，应用吸收光谱、圆二色(CD)光谱和发光光谱考察其对 Ag^+ 的响应。研究表明，侧链 N 原子的位置对聚合物的发光性质具有明显影响，除 2-PyCysOEt 外的其它配体分子与 Ag^+ 结合形成配位聚合物后，均能产生 Ag(I)-Ag(I)相互作用特征性的光谱响应。量子力学计算和 NOESY 实验证实，2-PyCysOEt 的吡啶 N 原子和酰胺-NH 间存在分子内氢键，增强了配体的刚性结构从而影响配位聚合

物中 Ag(I)-Ag(I)相互作用。还在该聚合物体系中观察到了手性放大现象，为手性聚合物的构建及发展开辟了新的思路。

第四章：基于对 Ag(I)-PyCysOEt 聚合物体系的研究，设计合成了系列 CysOEt 的 N-烷酰基衍生物，构建了 Ag(I)-Ag(I)相互作用维系的手性配合聚合物，光谱研究表明侧链烷基的长度对聚合物的发光产生显著的影响。链长小于 3 个碳原子时，相应配位聚合物的特征光谱变化显著；但当链长较长时，吸收、CD 及发光光谱不随碳链的增长而明显变化。基于实验室前期研究，合理地将特征光谱归属为伴随 Ag(I)-Ag(I)相互作用的从配体硫原子到 Ag(I)的电荷转移 (LMMCT, $S \rightarrow Ag^+$) 跃迁，推测聚合物侧链长度的差异引起了聚合物结构的差异，当链长大于 3 个碳原子时，可能因侧链的堆积已趋于稳定而表现为特征光谱不随链长而明显变化。该体系的研究为进一步构建功能性金属配合物提供了实验基础。

关键词 金属-金属相互作用 分子内氢键 手性放大 银离子 半胱氨酸

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库